

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-257960

⑬ Int. Cl. 4

C 07 C 143/79
A 01 N 41/06
43/40

識別記号

101

庁内整理番号

7188-4H
B-7215-4H
7215-4H

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月15日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 スルホンアミド系化合物及び農業用殺菌剤

⑯ 特願 昭60-99595

⑰ 出願 昭60(1985)5月13日

⑱ 発明者 五十嵐 桂一 武蔵野市西久保3丁目1番18号

⑲ 発明者 榎本 祐司 横浜市戸塚区飯島町2882

⑳ 発明者 柳田 弘久 茅ヶ崎市赤羽根13番地

㉑ 発明者 郷原 雅敏 横浜市戸塚区飯島町2070

㉒ 発明者 飯田 昇 神奈川県中郡大磯町大磯2084番地の5

㉓ 発明者 小沢 修二 逗子市久木4丁目10番8号

㉔ 発明者 鍬塚 敏昭 横浜市戸塚区飯島町2070

㉕ 出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明細書

1. 発明の名称

スルホンアミド系化合物及び農業用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)



(式中、Aはフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基を表わし、Yは塩素原子、トリフルオロメチル基、またはシアノ基を表わし、Zは炭素原子または窒素原子を表わす。) で示されるスルホンアミド系化合物。

(2) 一般式(I)において、Zが炭素原子であり、Yがシアノ基であり、Aがフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(3) 一般式(I)において、Zが炭素原子であり、Yがトリフルオロメチル基であり、Aがフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(4) 一般式(I)において、Zが窒素原子であり、Yがシアノ基であり、Aがフェニル基、4-

メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、2-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(5) 一般式(I)において、Zが窒素原子であり、Yがトリフルオロメチル基であり、Aがフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(6) 一般式(I)において、Zが窒素原子であり、Yが塩素原子であり、Aがフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基である特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(7) 一般式(I)



(式中、Aはフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、2-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基を表わし、Yは塩素原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基を表わし、Zは炭素原子または窒素原子を表わす。)

で示されるスルホンアミド系化合物を一種以上含有することを特徴とする農業用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は農業上有用な土壤殺菌剤に関する。さらに詳しくは、一般式(I)



(式中、Aはフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、2-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基を表わし、Yは塩素原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基を表わし、Zは炭素原子または窒素原子を表わす。)

で示されるスルホンアミド系化合物およびそれらを含有することを特徴とする農業用殺菌剤に関する。

〔従来技術〕

従来より、作物栽培上の大きな障害の一つとして、作物の病害がある。病害の中でも特に土壤病原菌によってひきおこされる土壤病害は最も難間

題の一つになっている。最近わが国においては、野菜の栽培地が団地化し、商品作物を連作する傾向が強くなり、ますます土壤病害の防除が重要になっている。しかし、元来土壤病害の防除は極めて困難であり、被害はますます増大する傾向にある。たとえばアブラナ科野菜の根こぶ病に対しては、PCNB(ペントクロロニトロベンゼン)が特効薬として使用されているが、その施用量は肥料などといわれる程、多く使用されている。更にアブラナ科野菜を連作している畠では、すでに標準施用量では効果不足で、より多くの量を使用することが常識となっている。一方、農薬の環境汚染は社会問題化しており、このように多量に使用される薬剤が放置される訳もなく、これにとて代わるべきより低薬量で効果的な薬剤の要望は極めて強い。その他の土壤病害、たとえばジャガイモの根腐病、粉状根腐病、テンサイの根腐病、ムギのしま萎縮病、ダイコンの亀裂かぶ病、カブの根くびれ病、エンドウの根腐病、レタスのビックベイン病等に対してはほとんど薬剤による

完全防除は困難とされている。

スルホンアミド系化合物は古くから数多くの化合物が合成され、その生理活性について多くの研究がなされている。農業分野においては、除草剤、殺菌剤はもちろんのこと、殺虫剤についても研究がなされている。たとえば、除草剤としては、日本国特許公告公報39-29571号、40-19199号があり、殺菌剤としては、日本国特許公告公報44-9304号、45-6836号、46-6797号、47-15119号、公開公報57-31655号、58-118558号、58-219159号等があげられる。また、殺虫剤としては、米国特許3034955号(1962)があげられる。

日本国特許公開公報58-11858号および58-219159号において、アブラナ科野菜の根こぶ病に対するスルホンアミド誘導体の防除作用が開示されている。しかし、これらのスルホンアミド系化合物は、3-ニトロベンゼンスルホンアミド誘導体に限定されており、その他の前記先行技術にはいずれも土壤殺菌剤としての適用につい

基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、2-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基を表わし、Yは塩素原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基を表わし、Zは炭素原子または窒素原子を表わす。)

で示されるスルホンアミド系化合物で新規化合物である。

本発明化合物は日本特許公開公報昭58-118558号および昭58-219159号に開示された化合物とは明らかに構造を異にする。上に述べた先行技術からも明らかなように、その構造の差異によりスルホンアミド誘導体は種々異なった生理活性を発現するものであり、本発明化合物が土壤病害に対し広範なスペクトルおよび高活性な防除作用を有することは前記先行技術からは到底予

ては記載がない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、従来より知られた土壤病害用殺菌剤より広範なスペクトルを有し、かつ、高活性で低薬量で効果のある環境への影響のより少ない土壤病害殺菌性化合物および土壤病害用殺菌組成物を提供することを課題とする。

〔課題を解決するための手段および作用〕

本発明者らは、前記課題を解決するためにスルホンアミド誘導体が種々の生理活性を有することに着目し、スルホンアミド誘導体について鋭意検討した結果、各種植物病害、特に現在まで優れた防除薬剤のない土壤病害に対して、公知文献からは全く予想できない広範なスペクトルを有し、かつ高活性な土壤殺菌性を有する化合物を見出し、本発明を完成した。

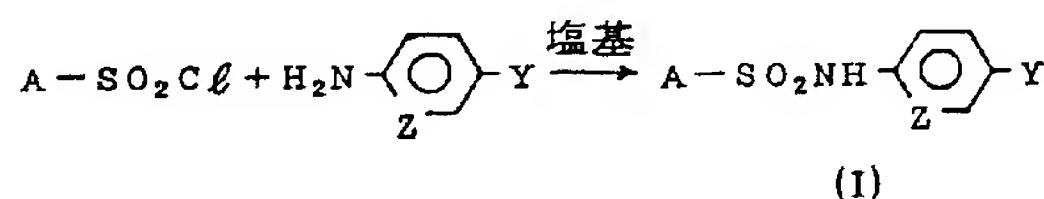
すなわち、本発明に係る化合物は一般式(I)



(式中、Aはフェニル基、4-メチルフェニル

測することができないものである。

本発明化合物は下式によって示される反応で合成される。



(式中、Aはフェニル基、4-メチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、2-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル基、3-シアノフェニル基またはナフチル基を表わし、Yは塩素原子、トリフルオロメチル基またはシアノ基を表わし、Zは炭素原子または窒素原子を表わす。)

本反応に際して用いる塩基はピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン等がよいが、ピリジンが最も適している。

反応溶媒としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の有機溶媒が使用可能であるが、ピリジンを塩基として用いる時は、ピリジンを溶媒として利用できる。

反応温度および反応時間は使用する溶媒によって異なるが、反応温度は80～150℃が、反応時間は30分～4時間が望ましい。

本発明化合物は、各種植物病原菌に対して抗菌力または増殖阻止力を示し、広範囲にわたる植物病害に適用できるが、特にこれまで有効な防除薬剤のない各種作物の土壤病害に対して卓効を示す。たとえば、アブラナ科野菜の根こぶ病、ジャガイモのうか病、粉状うか病、テンサイのう根病、ムギのしま萎縮病、テンサイの立枯病、根腐病、ダイコンの亀裂かっ変病、カブの根くびれ病、エンドウの根腐病、レタスのピックベイン病、各種苗立枯病等に対して優れた防除効果を示す。また、細菌類に対しては、特にグラム陽性菌に対して抗菌活性を有する。

本発明化合物を土壤処理剤として使用する場合、

散、拡展、成分安定化、防錆等の目的で使用される補助剤としては、各種界面活性剤やゼラチン、アルブミン、アルギン酸ソーダ、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、キサンタンガム等の高分子化合物やその他の補助剤があげられる。界面活性剤としては、アルキルフェノール、高級アルコール、アルキナフトール、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、ジアルキルリン酸アミン等にエチレンオキサイドを重合させたものや、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを重合させたもの等の非イオン性界面活性剤、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩、2-エチルヘキセンスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、リグニスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアリールスルホン酸塩等の陰イオン性界面活性剤および種々の陽イオン性、両性イオン性界面活性剤があげられる。また、フロアブル剤の場合には、防菌防カビのために場合によっては工業用殺菌剤を添加する。

その施用量は対象病害の種類、各種条件たとえば土壤条件(pH、水分、有機物含量等)や気象条件によって異なるが、標準的には、ヘクタールあたり200g～40kgの範囲で有効であり、好ましくはヘクタールあたり500g～20kgである。

本発明化合物は、原体をそのまま使用してもよいが、通常は担体および必要に応じて他の補助剤を添加混合し、製剤形態たとえば粉剤、水和剤、粒剤、フロアブル剤等に調製して使用する。担体としては、クレー類、タルク、ベントナイト、炭酸カルシウム、ケイソウ土、ゼオライト、無水ケイ酸等の無機物質、小麦粉、大豆粉、デンプン、結晶セルロース等の植物性有機物質、石油樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアルキレングリコール等の高分子化合物、尿素、ワックス類等があげられる。また、液体担体としては各種オイル類、有機溶媒および水等があげられる。

更に、製剤上必要とされる補助剤、たとえば湿润剤、分散剤、固着剤、展着剤等を必要に応じて適宜単独または組合わせて使用できる。湿润、分

本発明化合物を殺菌剤として使用する場合には、同時に他の農薬たとえば殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、抗ウイルス剤、除草剤、植物調節剤、誘引剤等や石灰等の土壤改良剤または肥効性物質と併用することはもちろん、これらとの混合製剤も可能である。本発明の化合物を含有する種々の製剤または散布用調製物は、通常一般に行われる施用方法により、施用することができる。すなわち、散布(たとえば、散粉、散粒、液剤散布)、土壤表面施用、土壤混和施用、表面施用(たとえば、塗布、粉衣、被覆)、種子浸漬、苗の根部粉衣、根部浸漬等によって施用することができる。各種製剤形態の有効成分は、通常粉剤では、0.1～10重量%、水和剤では、20～90重量%、粒剤では、0.1～10重量%、フロアブル剤では、20～90重量%が望ましい。

〔実施例〕

次に、本発明化合物(I)の合成法を具体的な合成例をもって詳細に説明し、本発明化合物(I)の代表例およびその物性値を表-1に示す。

合成例 1. N-(5-シアノピリジン-2-イル)-3-シアノベンゼンスルホンアミド
(化合物-7)の合成

200 ml 4つ口ガラスフラスコ内に、ピリジン 100 ml 及び 6-アミノニコチノニトリル 9.5 g (0.08 モル) を装入し、室温でかきませながら 3-シアノベンゼンスルホニルクロリド 1.4 g (0.07 モル) を徐々に加えた。その後 90 ~ 100 °C で 2 時間かきませた後、減圧下にピリジンを留去した。その残分を 5% 希塩酸水溶液 100 ml に排出し、析出した目的の化合物-7 を回収した。精製はエタノール再結晶により行った。m.p. 227 ~ 229 °C、収量 1.5 g、収率 75.5%、IRスペクトル、 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$: 3200 ~ 2960 (broad), 3080, 2960 ~ 2600 (broad), 2240, 1640, 1600, 1500, 1355, 1165, 1145.

元素分析値：(表-1を参照)

合成例 2. N-(4-トリフルオロメチルフェニル)-ベンゼンスルホンアミド(化合物

物-29)の合成

100 ml 4つ口ガラスフラスコ内にトルエン 50 ml、4-アミノベンゾトリフルオリド 1.8 g (0.011 モル) 及びピリジン 1.2 g (0.015 モル) を装入し、室温でかきませながらベンゼンスルホンクロリド 1.8 g (0.010 モル) を加え、その後 1 時間加熱還流した。放冷後反応液を冷水中に排出し、100 ml 酢酸エチルで 2 回振とう抽出を行った。有機層を乾燥、濃縮後、残分をイソプロピルエーテルから再結晶して目的の化合物-29を得た。m.p. : 98.5 ~ 100.5 °C、収量：2.4 g、収率：78.4%、IRスペクトル： $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} (\text{cm}^{-1})$: 3260, 1620, 1520, 1470, 1330, 1160, 1120

元素分析値：(表-1を参照)

なお、他の化合物も合成例-1に準じて合成した。

表-1 スルホンアミド系化合物



(I)

| 化合物 No. | 一般式(I)の A Z Y | | | m.p. (°C) | 元素分析値(%) | | 実測値／(計算値) | | |
|------------|------------------|---|----|---------------|------------------|--------------|-----------|----------------|----------------|
| | A | Z | Y | | C | H | Cl | N | S |
| 1 | | N | CN | 181 ~183 | 55.74 (55.60) | 3.50 3.47 | — — | 16.11 16.22 | 12.45 12.36 |
| 2 | | N | CN | 195 ~196.5 | 59.51 (60.68) | 4.14 4.31 | — — | 16.41 16.33 | 11.99 12.46 |
| 3 | | N | CN | 240 ~241 | 62.05 (62.12) | 3.51 3.58 | — — | 13.45 13.58 | 10.44 10.36 |
| 4 | | N | CN | 235 ~ ~237 | 61.86 (62.12) | 3.54 3.58 | — — | 12.98 13.58 | 9.99 10.36 |
| 5 | | N | CN | 194 ~196 | 47.70 (47.71) | 2.13 2.45 | — — | 16.91 17.43 | 12.43 12.84 |

| 化合物 No. | 一般式(I)の | | | m.p. (°C) | 元素分析値(%) | | 実測値／(計算値) | | | |
|------------|---|---|-----------------|---------------|-----------------|--------------|-----------|-------|-------|-----------------|
| | A | Z | Y | | C | H | Cℓ | F | N | S |
| 6 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | CN | 257 ~259 | 42.14 (43.16 | 1.91 1.95 | 9.86 | 15.49 | 11.43 | 9.00 8.87) |
| 7 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C#N)cc1</chem> | N | CN | 227 ~229 | 54.85 (54.92 | 2.51 2.84 | — | — | 19.05 | 11.35 11.28) |
| 8 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | CF ₃ | 161 ~163 | 48.25 (47.68 | 3.10 3.00 | — | 18.67 | 9.40 | 11.22 10.61) |
| 9 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | CF ₃ | 176.5 ~178 | 49.75 (49.36 | 3.61 3.51 | — | 17.17 | 8.88 | 10.43 10.14) |
| 10 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | CF ₃ | 173 ~175 | 51.22 50.90 | 4.06 3.97 | — | 17.01 | 8.46 | 9.84 9.71) |
| 11 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | CF ₃ | 196 ~197 | 55.49 (54.54 | 3.16 3.15 | — | 16.24 | 7.79 | 9.08 9.10) |

| 化合物 No. | 一般式(I)の | | | m.p. (°C) | 元素分析値(%) | | 実測値／(計算値) | | | |
|------------|---|---|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|----------------|----------------|-------|-----------------|
| | A | Z | Y | | C | H | Cℓ | F | N | S |
| 12 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | CF ₃ | 195.5 ~196.5 | 56.22 (54.54 | 3.14 3.15 | — | 15.98 | 7.49 | 8.99 9.10) |
| 13 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | CF ₃ | 210 ~213 | 39.42 (38.83 | 1.81 1.90 | 18.85 19.10 | 15.11 15.36 | 7.52 | 8.75 8.64) |
| 14 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | Cℓ | 160 ~161 | 49.18 (49.17 | 3.34 3.38 | 13.24 13.19 | — | 10.35 | 12.05 11.93) |
| 15 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | Cℓ | 200 ~203 | 56.45 (56.52 | 3.00 3.48 | 11.00 11.12 | — | 8.63 | 10.10 10.06) |
| 16 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | Cℓ | 208 ~209 | 56.64 (56.52 | 3.17 3.48 | 10.93 11.12 | — | 8.71 | 10.23 10.06) |
| 17 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem> | N | Cℓ | 174 ~176 | 43.12 (42.80 | 2.22 2.40 | 10.43 10.53 | 16.55 16.93 | 8.35 | 9.74 9.50) |
| 18 | <chem>C(F)(=O)c1ccc(C#N)cc1</chem> | N | Cℓ | 240 ~243 | 49.42 (49.07 | 2.47 2.75 | 12.18 12.07 | — | 14.29 | 10.98 10.92) |

| 化合物 No. | 一般式(I)の | | | m.p. (°C) | 元素分析値(%) | | 実測値／(計算値) | | | |
|------------|---------|---|----|-----------------|------------------|--------------|----------------|--------|----------------|----------------|
| | A | Z | Y | | C | H | Cl | F | N | S |
| 19 | | C | CN | 173.5 ~174.5 | 60.47 (60.45) | 3.91 3.90 | — — | — — | 10.65 10.85 | 12.30 12.41 |
| 20 | | C | CN | 186 ~188 | 60.94 (61.76) | 4.37 4.41 | — — | — — | 10.41 10.29 | 11.58 11.76 |
| 21 | | C | CN | 175 ~177 | 62.89 (62.92) | 4.88 4.93 | — — | — — | 9.84 9.78 | 11.34 11.20 |
| 22 | | C | CN | 187 ~189 | 63.02 (62.92) | 4.52 4.93 | — — | — — | 9.80 9.78 | 11.13 11.20 |
| 23 | | C | CN | 221 ~223 | 66.65 (66.23) | 3.66 3.90 | — — | — — | 9.06 9.09 | 10.31 10.39 |
| 24 | | C | CN | 232 ~233 | 66.61 (66.23) | 3.59 3.90 | — — | — — | 8.97 9.09 | 10.84 10.39 |
| 25 | | C | CN | 230 ~233 | 47.65 (47.72) | 2.17 2.47 | 21.58 21.67 | — — | 8.39 8.56 | 9.70 9.80 |

| 化合物 No. | 一般式(I)の | | | m.p. (°C) | 元素分析値(%) | | 実測値／(計算値) | | | |
|------------|---------|---|-----|----------------|------------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | A | Z | Y | | C | H | Cl | F | N | S |
| 26 | | C | CN | 165 ~166 | 47.83 (47.72) | 2.29 2.47 | 21.43 21.67 | — — | 8.46 8.56 | 9.83 9.80 |
| 27 | | C | CN | 149 ~151 | 52.19 (51.53) | 2.80 2.79 | — — | 16.97 17.47 | 8.52 8.59 | 10.06 9.82 |
| 28 | | C | CN | 211 ~213 | 59.62 59.35 | 2.82 3.20 | — — | — — | 14.73 14.83 | 11.18 11.32 |
| 29 | | C | CF3 | 98.5 ~100.5 | 52.19 (51.82) | 3.35 3.35 | — — | 18.56 18.92 | 4.12 4.65 | 11.10 10.64 |
| 30 | | C | CF3 | 140 ~142 | 53.51 (53.33) | 3.92 3.81 | — — | 17.94 18.10 | 4.39 4.44 | 10.68 10.16 |
| 31 | | C | CF3 | 76 ~79 | 54.85 (54.71) | 4.31 4.28 | — — | 17.15 17.31 | 4.24 4.25 | 9.69 9.73 |
| 32 | | C | CF3 | 166 ~167 | 55.14 (54.71) | 4.48 4.28 | — — | 17.06 17.31 | 4.43 4.25 | 9.93 9.73 |

| 化合物 No. | 一般式(I)の | | | m.p. (°C) | 元素分析値(%) | | 実測値／(計算値) | | | |
|------------|---------|---|-----------------|-----------------|------------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | A | Z | Y | | C | H | Cℓ | F | N | S |
| 33 | | C | CF ₃ | 155 ~157 | 58.33 (58.11) | 3.22 3.44 | — — | 15.81 16.22 | 3.90 3.99 | 9.30 9.12 |
| 34 | | C | CF ₃ | 144.5 ~145.5 | 58.51 (58.11) | 3.24 3.44 | — — | 15.84 16.22 | 3.98 3.99 | 9.38 9.12 |
| 35 | | C | CF ₃ | 132 ~135 | 42.51 (42.39) | 2.98 2.91 | 11.31 11.37 | 18.11 18.28 | 4.47 4.49 | 10.19 10.29 |
| 36 | | C | CF ₃ | 137 ~137.5 | 42.31 (42.18) | 2.01 2.18 | 19.46 19.16 | 14.85 15.40 | 3.57 3.78 | 8.91 8.66 |
| 37 | | C | CF ₃ | 114 ~115 | 42.64 (42.18) | 2.14 2.18 | 18.99 19.16 | 15.21 15.40 | 3.70 3.78 | 8.63 8.66 |
| 38 | | C | CF ₃ | 81 ~83 | 45.56 (45.53) | 2.18 2.46 | — — | 30.31 30.87 | 3.82 3.79 | 9.00 8.68 |
| 39 | | C | CF ₃ | 115 ~118 | 41.89 (41.65) | 1.91 2.00 | 3.47 3.47 | 9.15 8.75 | 28.25 28.24 | 8.24 7.94 |

| 化合物 No. | 一般式(I)の | | | m.p. (°C) | 元素分析値(%) | | 実測値／(計算値) | | | |
|------------|---------|---|-----------------|---------------|------------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | A | Z | Y | | C | H | Cℓ | F | N | S |
| 40 | | C | CF ₃ | 137 ~140 | 51.93 (51.53) | 2.58 2.78 | — — | 16.95 17.47 | 8.52 8.58 | 9.94 9.83 |
| 41 | | N | CF ₃ | 208 ~210 | 47.78 (47.71) | 2.34 2.46 | — — | 17.16 17.42 | 12.56 12.84 | 9.78 9.80 |
| 42 | | N | CF ₃ | 176 ~178 | 51.22 (50.90) | 4.06 3.97 | — — | 17.01 17.25 | 8.46 8.48 | 9.84 9.71 |
| 43 | | N | CN | 244 ~246 | 44.21 (43.90) | 2.25 2.13 | 20.89 21.65 | — — | 12.65 12.80 | 9.78 9.76 |
| 44 | | N | CN | 215.5 ~217 | 58.24 (58.54) | 4.48 4.53 | — — | — — | 14.75 14.63 | 11.20 11.15 |

次に本発明の化合物を有効成分として含有する殺菌剤の製剤例を示すが、
添加助剤の種類や混合比はこれに限定されるものではない。

製剤例 1. 粉剤

化合物(2) 3 重量部、カープレックス #80 (塩野義製薬㈱製ホワイトカーボン) 10 重量部、クレー 8.7 重量部を混合粉碎し、有効成分として化合物(2)を 3 重量 % 含む粉剤を得た。

製剤例 2. 粉剤

化合物(4) 3 重量部、炭酸カルシウム 4.7 重量部、クレー 5.0 重量部を混合粉碎し、有効成分として化合物(4)を 3 重量 % 含む粉剤を得た。

製剤例 3. 粉剤

化合物(6) 5 重量部、アデカエストール EX-1303 (旭電化㈱製) 5 重量部、炭酸カルシウム 4.0 重量部、クレー 5.0 重量部を混合粉碎し、有効成分として化合物(16)を 5 重量 % 含む水和剤を得た。

製剤例 4. 水和剤

化合物(32) 5.0 重量部、ソルポール (東邦化学㈱製界面活性剤) 5 重量部、ラジオライト (昭和化学㈱製焼成ケイソウ土) 4.5 重量部を均一に粉碎混合し、有効成分として化合物(32)を 5.0 重量 % 含む水和剤を得た。

む粒剤を得た。

製剤例 8. 肥料との混合粒剤

粒状の化成肥料 9.7 重量部とドリレス A (三共㈱製) 1 重量部を均一混合し、これに化合物(41) 2 重量部を添加混合し、有効成分として化合物(41)を 2 重量 % 含む肥料との混合粒剤を得た。

製剤例 9. 肥料との混合粒剤

粒状の化成肥料 9.2 重量部とアデカエストール EX-1303 (旭電化㈱製) 2 重量部を均一混合し、これに化合物(9) 6 重量部を添加混合し、有効成分として化合物(9)を 6 重量 % 含む肥料との混合粒剤を得た。

製剤例 10. フロアブル剤

化合物(25) 4.0 重量部、リグニンスルホン酸ナトリウム 9 重量部、アラビアゴム 1 重量部に水 5.0 重量部を加え、サンドグラインダーを用いて混合微粉碎し、有効成分として化合物(25)を 40 重量 % 含むフロアブル剤を得た。

次に、本発明化合物およびそれらを含む農業用殺菌剤の土壤病害防除効果を試験例をもって具体

製剤例 5. 水和剤

化合物(23) 6.0 重量部、カープレックス #80 (塩野義製薬㈱製ホワイトカーボン) 1.0 重量部、エマール 1.0 (花王㈱製界面活性剤) 3 重量部、クレー 2.7 重量部を均一に混合粉碎し、有効成分として化合物(23)を 6.0 重量 % 含む水和剤を得た。

製剤例 6. 粒剤

化合物(15) 1.0 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 重量部、リグニンスルホン酸ナトリウム 1 重量部、タルク 2.5 重量部、ベントナイト 6.2 重量部を均一に混合し、加水混練した後、押出造粒機を用いて造粒し、乾燥後、有効成分として化合物(15)を 1.0 重量 % 含む粒剤を得た。

製剤例 7. 粒剤

粒状炭酸カルシウム 9.6 重量部とアデカエストール EX-1303 (旭電化㈱製) 1 重量部を均一に混合し、これに化合物(3)の粉碎品 3 重量部を添加混合し、有効成分として化合物(3)を 3 重量 % 含

的に説明する。

試験例 1. ハクサイ根こぶ病防除試験

アブラナ科野菜根こぶ病菌 (*Plasmodiophora brassicae*) に汚染された土壤 1 kg に製剤例 1. に準じて調製した粉剤の所定量を添加し混合した後、直径 1.5 cm の素焼鉢につめた。これにハクサイ (品種: 無双) の種子 20 粒を播種した。これを温室内で生育し、播種後 6 週間に、根部の発病の有無を調査した。防除効果は以下の式より防除率を求めた結果を表-2 に示す。

$$\text{防除率}(\%) = \frac{\text{健全株数}}{\text{調査株数}} \times 100$$

表-2

| 供試化合物 | 有効成分量(mg)/鉢 | | |
|--------|-------------|----|-----|
| | 2.5 | 5 | 10 |
| 2 | 63 | 80 | 100 |
| 3 | 60 | 85 | 100 |
| 5 | 60 | 88 | 100 |
| 10 | 50 | 86 | 100 |
| 17 | 61 | 89 | 100 |
| 21 | 70 | 80 | 100 |
| 26 | 55 | 84 | 100 |
| 30 | 56 | 80 | 100 |
| 35 | 58 | 83 | 100 |
| 42 | 63 | 90 | 100 |
| 対照化合物A | 0 | 0 | 0 |
| B | 29 | 49 | 81 |
| C | 0 | 10 | 17 |
| 無処理 | 0 | | |

対照化合物A: ペンタクロロニトロベンゼン〔市販剤〕
 B: N-(2-クロロ-4-ニトロフェニル)-4-メチル-3-ニトロベンゼンスルホンアミド〔特開昭58-118558号公報〕
 C: N-(3,4-ジクロロフェニル)-3,4-ジクロロベンゼンスルホンアミド〔特公昭46-6797号公報〕

試験例2. *Aphanomyces raphani* によるコマツナ
苗立枯病防除試験

殺菌土1kgに、製剤例2に準じて調製した粉剤の所定量を添加し、土壤全量とよく混合した後、直径15cmの素焼鉢につめ、コマツナ(品種:新晩生コマツナ)の種子20粒を播種した。播種5日後、あらかじめ調製した *Aphanomyces raphani* の遊走子浮遊液(50ヶ/1視野、150倍)を鉢当たり50mlづつ土壤灌注し、接種した。これを温室内で30日間生育し、発病の有無を1株づつ観察評価した。防除効果は試験例1と同様に防除率で表わした。結果を表-3に示す。

表-3

| 供試化合物 | 有効成分量(mg)/鉢 | | |
|--------|-------------|----|-----|
| | 2.5 | 5 | 10 |
| 1 | 68 | 80 | 100 |
| 6 | 81 | 95 | 100 |
| 11 | 70 | 80 | 100 |
| 14 | 55 | 86 | 100 |
| 23 | 51 | 78 | 100 |
| 27 | 60 | 80 | 100 |
| 33 | 58 | 80 | 100 |
| 38 | 76 | 90 | 100 |
| 40 | 61 | 85 | 100 |
| 43 | 72 | 85 | 100 |
| 対照化合物A | 0 | 0 | 13 |
| B | 10 | 31 | 70 |
| D | 0 | 0 | 18 |
| 無処理 | 0 | | |

対照化合物A: ペンタクロロニトロベンゼン〔市販剤〕
 D: N-(2-クロロ-5-トリフルオロメチルフェニル)-4-クロロ-3-トリフルオロメチルベンゼンスルホンアミド〔米国特許3034955, 1962〕

試験例3. エンドウ根腐病防除試験

エンドウ根腐病菌 *Aphanomyces euteiches* に汚染された土壤1kgに、製剤例3に準じて調製した粉剤の所定量を添加し、土壤全量とよく混合し、これを直径15cmの素焼鉢につめ、エンドウの種子10粒を播種した。これを温室内で生育し播種後30日目に株を抜きとり、発病の程度を0~3の4段階に表示し、これを下式により発病度として表わした。結果を表-4に示す。

発病程度指数

0: 発病なし

1: 地際部の褐変 少

2: " 多

3: 枯死または枯死直前

$$\text{発病度} = \frac{\sum (\text{当該指數} \times \text{当該株数})}{3 \times \text{総調査株数}} \times 100$$

試験例4. テンサイ立枯病防除試験

殺菌土1kgに製剤例2に準じて調製した粉剤の所定量を添加し、十分に混合した後、直径15cmの素焼鉢につめ、テンサイ(品種:モノヒル)の種子20粒を播種した。3日後に、あらかじめ調製したテンサイ立枯病菌 *Aphanomyces cochlioides* の浮遊液(50ケ/1視野、150倍)を鉢当たり50mlづつ接種した。これを温室内で生育し、接種後10日目に、幼植物の生育状態を観察評価し、下式で防除率を求めた。結果を表-5に示す。

$$\text{防除率}(\%) = \frac{\text{健全株数}}{\text{調査株数}} \times 100$$

表-4

| 供試化合物 | 有効成分量(mg)/鉢 | | |
|--------|-------------|------|------|
| | 2.5 | 5 | 10 |
| 4 | 20.1 | 13.1 | 7.0 |
| 7 | 23.0 | 17.1 | 7.5 |
| 9 | 16.9 | 15.0 | 10.0 |
| 15 | 19.0 | 14.8 | 10.0 |
| 25 | 21.5 | 15.0 | 9.0 |
| 29 | 17.5 | 14.5 | 9.5 |
| 30 | 14.9 | 14.0 | 9.9 |
| 38 | 20.3 | 17.2 | 9.0 |
| 41 | 18.6 | 13.5 | 7.9 |
| 44 | 22.4 | 14.0 | 8.0 |
| 対照化合物B | 51.6 | 34.3 | 21.0 |
| C | 52.6 | 36.4 | 35.1 |
| D | 45.3 | 48.2 | 42.9 |
| E | 42.8 | 40.1 | 35.9 |
| 無処理 | 54.9 | | |

対照化合物E:ヒドロキシイソキサンゴール[市販剤]

表-5

| 供試化合物 | 有効成分量(mg)/鉢 | | |
|--------|-------------|-----|-----|
| | 2.5 | 5 | 10 |
| 4 | 5.8 | 7.5 | 8.2 |
| 6 | 7.0 | 7.8 | 9.0 |
| 11 | 4.8 | 7.1 | 8.2 |
| 16 | 4.0 | 7.0 | 8.6 |
| 21 | 6.0 | 7.5 | 8.5 |
| 26 | 6.1 | 7.6 | 9.2 |
| 32 | 5.9 | 7.0 | 9.0 |
| 34 | 6.0 | 7.2 | 8.5 |
| 37 | 4.8 | 7.6 | 8.2 |
| 41 | 3.8 | 7.4 | 8.5 |
| 対照化合物B | 3.0 | 4.6 | 7.2 |
| C | 0 | 1.8 | 3.0 |
| D | 0 | 1.2 | 3.6 |
| E | 2.0 | 5.1 | 7.2 |
| 無処理 | 0 | | |

試験例5. ジャガイモそうか病防除試験

あらかじめオートミール液体培地で培養したジャガイモそうか病菌を土壤に混和し汚染土壤を作る。この土壤8kgに製剤例2に準じて調製した粉剤の所定量を添加し、十分混合した後、1/2000アルの樹脂製ポットにつめ、ジャガイモ(品種:男シャク)を播種した。これを屋外で生育し、播種後80日に塊茎を掘りおこし、発病状態を調査した。調査は約20g/1ケ以上の塊茎について0~4の5段階の観察評価を行い、下式により発病度を求め、防除効果を検定した。表-6に結果を示す。

発病度指数

0:病斑なし

1:1~3ケの病斑または病斑部の面積 3%以下

2:4~10ケ " 4~13%

3:11~20ケ " 14~25%

4:21ケ以上 " 26%以上

$$\text{発病度} = \frac{\Sigma (\text{当該指数} \times \text{当該塊茎数})}{4 \times \text{総調査塊茎数}} \times 100$$

表-6

| 供試化合物 | 有効成分量 kg/ha | 発病度 |
|---------|----------------|------|
| 1 | 6 | 10.2 |
| 5 | 6 | 9.5 |
| 7 | 6 | 10.8 |
| 10 | 6 | 10.0 |
| 16 | 6 | 12.4 |
| 18 | 6 | 8.8 |
| 23 | 6 | 8.0 |
| 29 | 6 | 9.1 |
| 対照化合物 A | 8.0 | 22.0 |
| B | 6 | 20.1 |
| C | 6 | 30.8 |
| D | 6 | 44.4 |
| 無処理 | — | 55.2 |

〔発明の効果〕

上記の試験例より明らかなように、本発明化合物はアブラナ科野菜の根こぶ病、ジャガイモのそらか病、粉状そらか病、および各種アファノマイセス菌による土壌病害に対して、優れた防除効果を示す。雖防除病害として問題視されているこれらの土壌病害に対しては、いずれも優れた防除薬剤がなく開発が強く望まれている。本発明化合物は、一部市販されている薬剤より明らかに勝り土壌殺菌剤としてきわめて有用でありこの要望に答えるものである。

また、これらの各種土壌病害の病原菌に近似した菌によって引き起こされる土壌病害ーたとえばテンサイのそら根病、麦のしま萎縮病等に対しても充分な防除効果が期待できる。

以上の説明から本発明化合物は従来より知られた土壌病害用殺菌剤より広範なスペクトルを有し、かつ、高活性であり、低薬量で効果を示すため環境への影響の少ない優れた土壌病害殺菌剤であることが明らかである。